第29卷 第10期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 10
2015 年 10 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH October 2015

石墨粉对矿渣微晶玻璃结构和性能的影响*

李保卫[1] 范秀娟[1,2] 杜永胜[1,3] 赵 鸣[1]

1. 内蒙古科技大学内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室 包头 014010
2. 内蒙古科技大学材料与冶金学院 包头 014010
3. 内蒙古科技大学数理与生物工程学院 包头 014010

摘 要 用熔铸法、以白云鄂博东尾矿及粉煤灰为主要原料制备了添加质量分数为0-13%石墨粉的CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2(CAMS)系矿渣微晶玻璃, 用DTA、XRD、FE-SEM、TEM和热膨胀仪等手段对其表征, 研究了石墨粉添加量对CAMS基矿渣微晶玻璃结构和性能的影响。结果表明, 5%石墨粉被氧化提高Fe^{2+}含量促进了辉石相的晶化, 样品在100-600℃的热膨胀系数可提高15%以上; 随着Fe被更多的石墨粉还原出来, 辉石相形核基础-磁铁矿相晶核减少抑制了辉石相的生成。辉石球形晶粒由尺寸更小的柱状晶和少量残留玻璃相组成。

关键词 无机非金属材料, 微晶玻璃, 石墨粉, 白云鄂博东尾矿, 热膨胀系数

分类号 TB321, TQ171 文章编号 1005-3093(2015)10-0767-06

Effect of Graphite Powder Addition on Structure and Properties of Slag Glass-Ceramic

LI Baowei[1] FAN Xiujuan[1,2**] DU Yongsheng[1,3] ZHAO Ming[1]

1. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

2. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

3. School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

*Supported by National Basic Research Programs of China No.2012CB722802, and Natural Fund Surface Project of Inner Mongolia No.2014MS0106.

Manuscript received October 16, 2014; in revised form January 12, 2015.

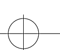
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15247214991, E-mail: 792334171@qq.com

ABSTRACT Slag glass-ceramics of CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2 (CAMS) with addition of 0-13% (mass fraction) graphite powder was prepared with tailings of East Bayun-Obo and fly ash as raw materials by the traditional melting-casting method and characterized by DTA, XRD, FE-SEM, TEM and thermal dilatometer. The effect of graphite addition on the structure and properties of the glass-ceramics was systematically investigated. The results show that the crystallization of augite phase was promoted by the increase of Fe^{2+} cations due to the reduction induced by the addition of only 5% graphite powder. As a result, the thermal expansion coefficient of the glass ceramic is increased at least by 15%. However, with the further addition of graphite powder the higher amount of iron was reduced, thereby the amount of magnetite phase decreased, which was the crystal nuclei for augite and in turn, the crystallization of augite might be suppressed. In addition, TEM observation results shows that the spherical augite crystals on the etched glass ceramics of CAMS observed by SEM is a mixer of many much smaller columnar augite crystals and a little fraction of residual glass.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, glass-ceramic, graphite powder, Bayun-Obo east mine tailing, thermal expansion coefficient

白云鄂博矿是一种铁、铌、稀土等多金属共生矿[1], 包钢对其开发利用中产生的大量尾矿不但占了大量土地, 也对环境造成了污染。白云鄂博东尾矿富含硅、钙、镁氧化物, 包头北方电力粉煤灰富含氧化

* 国家重点基础研究发展计划2012CB722802和内蒙古自然基金面上项目2014MS0106资助项目。
2014年10月16日收到初稿; 2015年1月12日收到修改稿。
本文联系人: 范秀娟, 研究员



铝。李保卫等以这两种工业固体废弃物为原料, 采用熔融-铸造工艺制备出抗折强度达196 MPa、耐酸碱性均达90%以上的$CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$(CAMS)系微晶玻璃[2, 3], 其综合性能优于铸石和许多陶瓷。

在上述领域, 微晶玻璃管道间的连接是必须解决的难题。为此, 本课题组采用离心铸造技术制备出集微晶玻璃管材耐磨、耐腐蚀特性和钢管易连接特性于一身的矿渣微晶玻璃内衬复合钢管。由于微晶玻璃的热膨胀系数远低于钢铁材料, 成型后的复合钢管承受着强大的拉应力, 影响了这种复合管材的安全应用。因此, 需要找到一种可在较大范围内有效调控微晶玻璃热膨胀系数、减少其与钢管热膨胀失配度的方法[4]。

已有的研究[5]表明, 微晶玻璃的热膨胀系数与其成分、晶相类型、结晶度等多种因素有关。采用石墨坩埚熔融[6, 7]或在原料中添加碳粉[8], 可将铁尾矿或铜渣中的铁或铜还原出来。以此为基础, 可改变微晶玻璃原料组分, 并进一步调控微晶玻璃显微结构和颜色等宏观特性。鉴于此, 本文通过改变原料中石墨粉含量调控微晶玻璃成分、核化、晶化, 系统研究其结构及性能(包括热膨胀系数)规律和机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

以自制的白云鄂博东尾矿微晶玻璃试样的配方为基础配方, 添加不同含量的石墨粉。石墨粉添加量的质量分数分别为0%、5%、8%、11%和13%, 样品依次编号为1#、2#、3#、4#和5#。

用滚筒式球磨机将原料混合均匀后装入刚玉坩埚中并放入高温电阻炉中进行熔融, 熔融温度为1450℃, 保温时间为2 h。然后将熔融、澄清的玻璃熔体一部分浇铸到温度为600℃的不锈钢模具中, 在600℃下退火2 h后随炉冷却至室温, 得到基础玻璃试样; 另一部分直接倒入水中进行水淬, 用水淬样进行DTA检测, 确定对基础玻璃进行核化和晶化的热处理工艺。热处理工艺包括俩步, 第一步进行核化处理, 即将样品从室温升温3 h至720℃并且保温2 h; 第二步为晶化处理, 即从核化温度720℃继续升温1 h至850℃, 并保温2 h, 然后随炉冷却至室温。

1.2 样品表征

对样品进行热处理后, 发现在3-5#样品底部有数量逐渐提高的铁珠。将其去除后用XRD(PANalytical X' pert Powder)分析样品物相组成; 用FE-SEM(ZEISS Supra55)和TEM(FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN)观察样品形貌; 观察前, 样品经打磨、抛光和稀氢氟酸溶液(5%)侵蚀、清洗和烘干后, 进行喷金导电化处理。基于三点弯曲法, 用CSS-88010电子万能试验机测定抗弯强度, 其跨距和加载速率分别是30 mm和0.5 mm/min; 根据Archimedes法测试样品的密度; 用水浴锅加热方法对样品检测耐酸性(20%硫酸); 用ZRPY-1400热膨胀系数测定仪测定其热膨胀系数, 热膨胀仪的升温速率5℃/min, 精度为10^{-6}数量级, 测量温度范围为20−600℃。

2 结果和讨论

2.1 实验结果

图1给出了不同石墨粉添加量水淬样品的DTA曲线。由图1可见, 各样品没有明显的对应玻璃化转变(T_g)的吸热转变, 只是在800−900℃温度范围内有一个样品晶化反应造成的放热峰。随着石墨粉的添加2#样品的晶化峰出现温度(简称为晶化温度T_c)比1#样品略有下降, 此后随着原料中石墨粉含量的提高而升高。2#样品T_c的降低表明, 添加少量的石墨粉有利于样品晶化; 此后T_c的提高意味着在2#样品基础上继续提高原料中石墨粉含量会推迟晶化。根据上述DTA测试结果及课题组的已有研究成果[2], 确定核化和晶化热处理的温度为720℃和850℃, 保温时间均为2 h。

图2给出了各组样品在全部热处理之后获得微晶玻璃样品的XRD谱。图2表明, 在所有样品中可探测出的晶相只有辉石相。前两个样品的衍射峰强度没有明显差别, 但是从3#样品开始辉石相的衍射峰逐渐下降。由于衍射实验条件相同, 样品中某种晶相的含量越高相应衍射峰的强度也越高。因此, 上述结果表明, 从3#样品开始辉石相的形成随着石墨粉添加量的提高而减少。其变化规律与上述

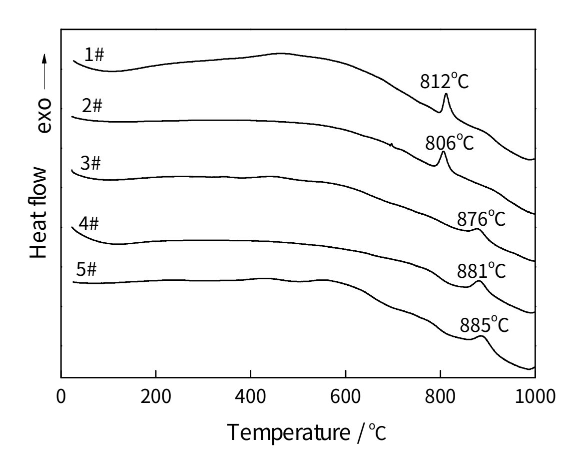


图1 添加不同含量石墨粉的微晶玻璃样品的DTA图
Fig.1 DTA curves of the glass-ceramics with different contents of graphite power

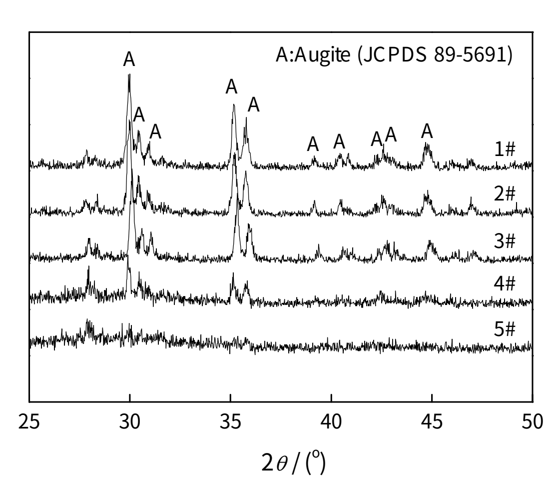


图2 添加不同含量石墨粉的微晶玻璃样品XRD谱

Fig.2 XRD spectra of the glass-ceramics with different contents of graphite power

DTA结果相符。

图3给出了经过全部热处理之后各组微晶玻璃样品组织形貌, 图3a−e分别给出了1#-5#样品的SEM像。图中灰黑色的基体为玻璃相, 其上分布的球形颗粒应该为抗氢氟酸腐蚀性能更好的晶体相。但是, 1#和2#样品的TEM结果(图3f和g)表明, 微晶玻璃样品中辉石相实质上以柱状晶形式存在。因此, 上述"球形晶粒"实质上是辉石相柱状晶相对集中面具有更强腐蚀能力的"富集"区。两组样品TEM照片的对比表明, 添加石墨粉后2#样品中的辉石相柱状晶的尺寸出现了明显细化。根据Kissinger[9]公式计算出的两组样品的析晶活化能(表1)表明, 2#样品的析晶活化能为391 kJ/mol, 比1#样品低84 kJ/mol。这个结果表明, 2#样品中晶核产生更容易、数量更多, 从而引起晶相平均尺寸细化。从2#到5#样品表面辉石相微晶球形颗粒相逐渐减少, 表明析晶量下降, 这进一步验证了上述DTA及XRD检测结果。

石墨粉添加量增长影响样品的显微结构, 其原因与样品中Fe离子的数量及价态密切相关。由于石墨粉的还原作用, 2#样品中Fe^{2+}的量高于1#样品。在含铁的CAMS系微晶玻璃中, 与Fe^{3+}的作用相反, Fe^{2+}破坏玻璃网络结构, 利于微晶玻璃的核化与晶化[2]。这是造成2#样品中晶相细化的主要原因。在此基础上继续提高石墨粉含量, 使样品中铁被还原出来, 从而降低体系中Fe的总含量。在含铁的CAMS系微晶玻璃中, 辉石相多在磁铁矿相基础上形核并长大。因此, 在2#-5#样品中, 更多的铁逐渐被含量不断提高的石墨粉还原出来, 这必然减少磁铁矿相晶体的数量, 从而减少以此为基础形成的辉石相。

全部热处理后, 各组样品的密度、抗弯强度及耐酸性汇总列于表2。从表2可见, 3种性能均随着石墨粉添加量的变化表现出类似的变化规律。即随着石墨粉的添加, 2#样品各项性能达到最优, 此后各项性能指标随着石墨粉含量的进一步提高而逐步下降。出现上述规律的原因, 显然与样品中晶相随石墨粉的变化有关。辉石相的上述三项性能, 均要优于相同组分的基础玻璃及全部热处理之后的残留玻璃。这是各项性能在辉石相最多的2#样品中达到最优的主要原因, 类似的结果已有报道[10]。

图4给出了添加不同含量石墨粉微晶玻璃在100−600℃的热膨胀曲线。图4表明: 随着温度的升高, 同一试样的热膨胀系数逐渐增大; 在同一温度下随着石墨粉含量的增加, 热膨胀系数呈现先增大后减小的趋势, 其中2#试样的热膨胀系数在各个温度均达到最大值。样品在100−600℃的热膨胀系数, 最高提升超过15%。

微晶玻璃的热膨胀系数, 主要与析晶程度有关[11, 12]。微晶玻璃的热膨胀系数, 由结晶相和残余玻璃相共同决定[13, 14]。由以上的XRD谱可知, 所研究的微晶玻璃的主晶相只有辉石相。根据Kingery[15]给出的经典方程式, CAMS微晶玻璃的热膨胀系数是辉石相与玻璃相二者共同作用的结果。一方面, 由于结晶相的热膨胀和残余玻璃相的热膨胀均高于基体玻璃热膨胀[16], 晶相越多微晶玻璃的热膨胀系数越高。另一方面, 石墨粉的添加改变微晶玻璃中铁的价态, 将微晶玻璃中的Fe^{3+}还原为Fe^{2+}, 铁对玻璃的补网作用减弱, 断网作用增强。而随着玻璃网络的强度的降低, 微晶玻璃的热膨胀系数随之增大[11, 17]。以上两个方面原因共同作用, 使2#样品的热膨胀系数达到最高。

表3汇总了各组微晶玻璃与常见管道用钢20钢热膨胀系数及失配度。与其它样品相比, 2#样品具有最低的失配度。这表明, 改变石墨粉添加量是有效控制含铁CAMS系微晶玻璃热膨胀系数的方法。

2.2 讨论

在已有的研究中, Liu[18]等改变MgO含量实现了对Li_2O-ZnO-SiO_2系微晶玻璃热膨胀系数的调节。Goswami[19]等研究了MAS系微晶玻璃的热性质, 发现热膨胀系数随微晶玻璃中主晶相不同而改变。Jang[20]等通过调整原料中的CaO/MgO比调节了以纯化学试剂制备的CAMS系微晶玻璃热膨胀系数。易育强[21]利用碱金属氧化物调节微晶玻璃的热膨胀系数, 虽然发现用石墨坩埚熔融含铁CAMS系微晶玻璃会将其中的铁还原成单质铁, 但

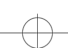
图3 添加不同含量石墨粉的微晶玻璃SEM像及1#、2#样品的TEM像

Fig.3 SEM images of the glass-ceramics with different contents of graphite power, Figs. a-e corresponding to 1#-5# samples respectively, Figs. f and g corresponding to TEM images of 1# and 2# samples respectively

表1 升温速率不同的1#和2#的放热峰温度和析晶活化能

Table 1 Exothermic peak temperature and activation energy of crystallization of 1#and 2# with different heating rates

Sample No.	T_p/℃				E/kJ/mol
	5℃/min	10℃/min	15℃/min	20℃/min	
1#	799	812	820	828	475
2#	792	806	818	826	391



是没有研究由此对微晶玻璃显微形貌及性能造成的影响。

本文研究发现, 改变原料中石墨粉的添加量并利用铁的两种离子在含铁CAMS系微晶玻璃中的不同作用, 可控制其中辉石相的平均尺寸及含量, 从而调控样品显微形貌、结构及热膨胀等性能。

表2 添加不同含量石墨粉的微晶玻璃的性能

Table 2 Performance of the glass-ceramics with different contents of graphite powder

Sample No.	Density/ (g/cm^3)	Bending strength/MPa	Acid-resistance /%
1#	3.19	185.9	92.7
2#	3.25	232	95.6
3#	3.00	195	89.1
4#	2.90	113	73.8
5#	2.86	102	70.3

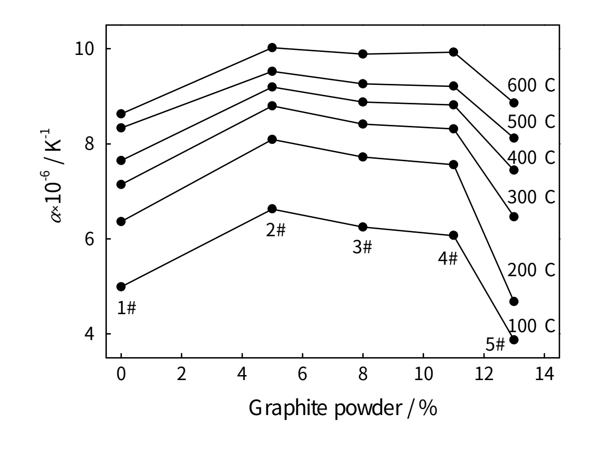


图4 添加不同含量石墨粉的微晶玻璃的CTE图

Fig.4 CTE curves of the glass-ceramics with different contents of graphite powder

3 结　论

1. 在原料中添加适量的石墨粉可提高Fe^{2+}含量, 从而促进白云鄂博东尾矿CAMS系微晶玻璃中辉石相的晶化及细化, 并提高其热膨胀系数; 在此基础上继续提高石墨粉含量会抑制辉石相形成, 并进一步降低样品的密度、抗弯强度、耐酸性及热膨胀系数。

2. 常规SEM检测发现的CAMS微晶玻璃表面的球形晶粒, 实质上是由尺寸更小的辉石柱状晶加少量的残余玻璃基体组成。

3. 以白云鄂博东尾矿为主要原料, 添加不同含量石墨粉并采用熔融工艺制备出的微晶玻璃, 其最佳性能为: 密度3.25 g/cm^3, 抗弯强度达到232 MPa, 耐酸度达到95.6%, 微晶玻璃与20钢的热膨胀失配度达最低达20.71%。

参 考 文 献

1 CHENG Jianzhong, HOU Yunbing, CHE Liping, Rational development and comprehensive utilization of rare earth resources in Baiyunebo mine, Rare earth, **28**(1), 70(2007)
(程建忠, 侯运炳, 车丽萍, 白云鄂博矿床稀土资源的合理开发及综合利用, 稀土, **28**(1), 70(2007))

2 LI Baowei, DU Yongsheng, ZHANG Xuefeng, JIA Xiaolin, CHEN Hua, ZHAO Ming, DENG Leibo, Influence of basic composition ratio on structure and properties of slag glass-ceramics prepared by Baiyunebo tailing, Journal of synthetic crystals, **41**(5), 1391(2012)
(李保卫, 杜永胜, 张雪峰, 贾晓林, 陈　华, 赵　鸣, 邓磊波, 基础成分配比对白云鄂博尾矿微晶玻璃结构及性能的影响, 人工晶体学报, **41**(5), 1391(2012))

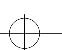
3 LI Baowei, DENG Leibo, ZHANG Xuefeng, JIA Xiaolin, ZHAO Ming, DU Yongsheng, CHEN Hua, The effect of heat treatment temperature on the microstructure and corrosion resistance of slag glass-ceramics, China ceramics, **48**(5), 56(2012)
(李保卫, 邓磊波, 张雪峰, 贾晓林, 赵　鸣, 杜永胜, 陈　华, 热处理

表3 添加不同含量石墨粉的微晶玻璃的热膨胀系数α和失配度β

Table 3 Coefficient of thermal expansion and the mismatch ratio of the glass-ceramics with different contents of graphite powder

T/℃	20 steel	1#		2#		3#		4#		5#	
	α'	α'	β/%	α'	β/%	α'	β/%	α'	β/%	α'	β/%
100	10.07	4.99	50.45	6.63	34.16	6.25	37.93	6.07	39.72	3.87	61.57
200	10.81	6.36	41.14	8.09	25.16	7.72	25.88	7.56	30.06	4.68	56.72
300	11.58	7.14	38.34	8.80	24.03	8.41	27.36	8.31	28.22	6.46	44.21
400	11.94	7.56	36.00	9.20	23.00	8.87	25.68	8.82	26.13	7.44	37.67
500	12.28	8.34	32.12	9.52	22.45	9.26	24.58	9.21	25.01	8.12	33.88
600	12.64	8.63	31.72	10.02	20.71	9.89	21.76	9.93	21.46	8.86	30.00

Note: $\alpha' = \alpha \times 10^{-6} K^{-1}$



温度对矿渣微晶玻璃显微结构及耐腐蚀性的影响研究, 中国陶瓷, **48**(5), 56(2012))

4 WU Zhaoping, FANG Pingan, Study on thermal expansion of lepidolite glass-ceramics, Journal of the Chinese Ceramic Society, **30**(1), 73(2002)
(吴召平, 方平安, 锂云母微晶玻璃热膨胀性能的研究, 硅酸盐学报, **30**(1), 73(2002))

5 LIU Zhenqun, LIU Lihui, DENG Zaide, YING Tingzhao, WU Qingren, Effects of nucleation agent on thermal expansion coefficient of LiO_2-Al_2O_3-SiO_2 system glass-ceramics, Glass and Enamel, **24**(2), 10(1996)
(刘振群, 刘丽辉, 邓再德, 英廷照, 吴清仁, 晶核剂对LiO_2-Al_2O_3-SiO_2系统微晶玻璃热膨胀系数的影响, 玻璃与搪瓷, **24**(2), 10(1996))

6 ZHUANG Jianming, XU Bin, Studies on the way of using burning sulfuric acid slag, Comprehensive Utilization of Mineral Resources, (4), 44(1998)
(庄剑鸣, 许 斌, 硫酸烧渣利用途径的研究, 矿产综合利用, (4), 44(1998))

7 QU Xinggui, The new technology of ironmaking raw material by using the sulfuric acid residue, China Patent, CN92108251.7
(屈兴贵, 利用硫酸渣生产炼铁原料的新技术, 中国专利, CN92108251.7)

8 Z. H. Yang, Q. Lin, J. X. Xia, H. Yong, G. D. Liao, Y. Ke, Preparation and crystallization of glass-ceramics derived from iron-rich copper slag, Journal of Alloys and Compounds, **574**, 354(2013)

9 K. Matusita, S. Saka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot, Journal of Non-Crystalline Solids, **38-39**, 741(1980)

10 DU Yongsheng, LI Baowei, ZHANG Xuefeng, JIA Xiaolin, CHEN Hua, ZHAO Ming, DENG Leibo, Influence of content and valence of iron on crystallization characteristics and properties of baiyunebo tailing glass-ceramics, Journal of Synthetic Crystals, (10), 2170(2013)
(杜永胜, 李保卫, 张雪峰, 贾晓琳, 陈 华, 赵 鸣, 邓磊波, 铁含量及价态对白云鄂博尾矿微晶玻璃析晶特性及性能的影响, 人工晶体学报, (10), 2170(2013))

11 E. S. Kim, W. J. Yeo, Thermal properties of $CaMgSi_2O_6$ glass-ceramics with Al_2O_3, Ceramics International, **38s**, 547(2011)

12 K. Joseph, R. Asuvathraman, R. Venkata Krishnan, K. V. Jose Joseph, K.V. Govindan Kutty, Investigation of thermal expansion and specific heat of cesium loaded iron phosphate glasses, Journal of Nuclear Materials, **429**(1-3), 1(2012)

13 P. W. Mcmillan, *Glass-Ceramic*, 2nd Edition (London, Academic Press) p.85

14 A. X. Lu, Z. B. Ke, Z. H. Xiao, X. F. Zhang, X. Y. Li, Effect of heat-treatment condition on crystallization behavior and thermal expansion coefficient of Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5 glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, **353**(28), 2692(2007)

15 Northwest Institute of Light Industry, *Glass Technology* (Beijing, Chinese Light Industry Press, 2006) p.130
(西北轻工业学院, *玻璃工艺学* (北京, 中国轻工业出版社, 2006) p.130)

16 P. Pisciella, M. Pelino, Thermal expansion investigation of iron rich glass-ceramic, Journal of the European Ceramic Society, **28**, 3021(2008)

17 D. Tauch, C. Rüssel, Thermal expansion of glass-ceramics in the system BaO-Al_2O_3-B_2O_3, Journal of Non-Crystalline Solids, **351**(43-45), 3483(2005)

18 W. Z. Liu, Z. W. Luo, X. L. Hu, A. X. Lu, Effect of MgO addition on crystallization and properties of Li_2O-ZnO-SiO_2 glass-ceramics seals for copper, Thermochimica Acta, **584**, 45(2014)

19 M. Goswami, A. Sarkar, T. Mirza, V. K. Shrikhande, Sangeeta, K. R. Gurumurthy, G. P. Kothiyal, Study of some thermal and mechanical properties of magnesium aluminium silicate glass ceramic, Ceramics International, **28**(6), 585(2002)

20 S. Jang, S. Kang, Influence of MgO/CaO ratio on the properties of MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics for LED packages, Ceramics International, **38**, 543(2012)

21 YI Yuqiang, Study and preparation of metallurgical slag glass-ceramics, Master Dissertation (Lanzhou University of Technology, 2007)
(易育强, 冶金废渣微晶玻璃的研究与制备, 硕士学位论文(兰州理工大学, 2007))

